

CATALYTIC FILTER FOR PARTICULATE COMBUSTION

Patent Number: JP63147912
Publication date: 1988-06-20
Inventor(s): OGURA YOSHITSUGU; others: 03
Applicant(s): TOYOTA MOTOR CORP; others: 01
Requested Patent: ☐ JP63147912
Application Number: JP19860295280 19861211
Priority Number(s):
IPC Classification: F01N3/02
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To aim at improvements in ignitability and a combustion rate at a low temperature range, by forming a cerium oxide - coppering Pd or Rh catalytic layer on a fire resisting filling-up type honeycomb structural body.

CONSTITUTION:A cerium oxide layer is formed on a fire resisting filling-up type honeycomb structural body or a filter consisting of a catalyst support forming an inorganic oxide coat on this structural body, on top of which good heat transfer metallic plating consisting of coppering is applied, and furthermore a Pd or Rh catalytic layer is formed on the surface. With this constitution, such a filter that is low in ignition temperature but high in a combustion rate is securable.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭63-147912

⑫ Int. Cl.⁴

F 01 N 3/02

識別記号

3 0 1

庁内整理番号

E-7910-3G

⑬ 公開 昭和63年(1988)6月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 バテイクユレート燃焼用触媒フィルタ

⑮ 特 願 昭61-295280

⑯ 出 願 昭61(1986)12月11日

⑰ 発 明 者	小 倉 義 次	愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
⑱ 発 明 者	須 崎 徹	愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
⑲ 発 明 者	佐 藤 真 康	静岡県小笠郡大東町大坂417
⑳ 発 明 者	山 田 幸 村	静岡県榛原郡榛原町静波1081-1
㉑ 出 願 人	トヨタ自動車株式会社	愛知県豊田市トヨタ町1番地
㉒ 出 願 人	キヤタラー工業株式会 社	静岡県小笠郡大東町千浜7800番地
㉓ 代 理 人	弁理士 苅 俊 美	外2名

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

バテイクユレート燃焼用触媒フィルタ

2. 特 許 請 求 の 範 囲

(1) 耐火性目封じ型ハニカム構造体または、該構造体上に無機酸化物被膜を形成した担体からなる耐火性フィルタ上に酸化セリウム層を形成し、次いで銅メッキからなる良熱伝導性金属メッキを施し、該良熱伝導性金属メッキ層の表面にPdおよびRhの少くとも1種からなる触媒層を形成したことを特徴とするバテイクユレート燃焼用触媒フィルタ。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

(産業上の利用分野)

本発明は排気ガス、特にディーゼルエンジン排気ガス中のバテイクユレートを燃焼除去するための触媒フィルタに関するものであり、更に詳しくはバテイクユレートの捕捉体に捕捉されたバテイクユレートを低温で燃焼浄化する為の

触媒フィルタに関する。

(従来の技術)

一般にディーゼルエンジンの排気ガスは約100～300℃と低く、ハニカムフィルタ等のトラップで捕捉、捕集したバテイクユレートを燃焼させる事は不可能である。そのため、トラップを再生するための手段としてバーナー、ヒーターを使用する方法が提案されているが安全性や信頼性に欠け更には、コスト高であるため実用化には至っており、低温で作動する触媒の開発が望まれており、既に数多くの提案がなされている。

例えば、三次元調目構造を有するセラミック多孔体にCu,Pb,Fe,Co,Ni等を担持させたもの(特開昭58-43214号公報)、Cu化合物とMn化合物の組合せ(特開昭58-109139号公報)、Cu化合物と複数の酸化状態をとり得る元素Ge,Sn,V,Nb,Sd,Bi,Cr,Mu,W,Se,Te,La,Ce,Pr,Ru,Rh等の化合物を三次元調目構造セラミックに担持したもの(特開昭58-143840号公報)、更にはb)遷移金属元素、c)アルカリ金属元素d)貴金属元素(Pt,Rh,Pd)の

組合せ成分を担持したもの（特開昭60-78640号公報）等枚挙に暇がない程提案が為されているが、いずれも決め手となるようなものはまだ開発されていない。

（発明が解決しようとする問題点）

バティキュレート燃焼用触媒フィルタについては、次のような性能、機能が要求されている。

- ① 捕集効率が高いこと、
- ② より低温域で着火すること、
- ③ 捕集後の着火再生において、できるだけ全体に行き亘つて燃焼すること、即ち燃焼率が低いこと、
- ④ 捕集量の少ない時でも、燃焼すること、捕集量が多くなれば着火、再生は容易になるが燃焼温度が上がりすぎて、セラミックが溶損する等の問題が発生すること、エンジン駆動に支障をきたす背圧が上昇してしまふため好ましくない。
- ⑤ サルフェートの生成が少ないこと、
- ⑥ 活性アルミナの酸化による劣化が小さいこと、

特にその必要がなく、従つて活性アルミナの酸化による劣化を考慮する必要がない点も本発明の一つの特徴である。しかしながら無論、活性アルミナ被膜を形成させたものを使用することも可能である。

（作 用）

本発明のバティキュレート燃焼用触媒フィルタに於ては白金族元素の中でも、サルフェート生成作用の相対的に小さなPdまたはRhを使用し、また卑金属元素の中でも最も酸化性能に優れた成分であるCuとの組合せによりサルフェート生成を抑制した状態でPt並みの酸化活性を保持しており、更にCe化合物を組合せることにより、活性アルミナが有する分散担持作用を肩代りさせる役割を果しており、且つCe化合物は活性成分の主体であるCu、Pd、Pt等への酸素の供給に参与して一層の活性化効果をもたらしている。

また、従来の酸化物のみによる触媒フィルタでは着火はするものの熱伝導性が悪く、燃焼伝播しにくいのに對して、本発明のフィルタでは

本発明は、これらの現状に鑑みてなされたものであつて、その目的とするところは、捕集効率が高く、より低温域での着火性、燃焼率に優れた触媒フィルタを提供することにある。

（問題点を解決するための手段）

即ち、本発明は、耐火性目封じ型ハニカム構造体または該構造体上に無機酸化物被膜を形成した担体からなる耐火性フィルタ上に酸化セリウム層を形成し、次いで銅メッキからなる良熱伝導性金属メッキを施し、該良熱伝導性金属メッキ層の表面にPdおよびRhの少くとも1種からなる触媒層を形成したことを特徴とする。

本発明に於ては、触媒担体として、目封じ型ハニカム状セラミック担体が使用される。三次元網状セラミック担体は、バティキュレートの捕集率が低い為使用は困難であり、捕集率を上げる為にメッシュサイズを小さくすると背圧が高くなり過ぎて不適当である。

一般には、触媒成分の分散担持の為に、活性アルミナ被膜を形成させるが、本発明に於ては

熱伝導性に優れたCuメッキ層に、表面に置換メッキされる形でPdやRhが金属状態で析出するため、燃焼伝播が大巾に改善される。

（実施例）

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例 1

目封じ型ハニカムフィルタ担体を硝酸セリウム水溶液中に浸漬してセリウム（Ce）0.1モル/Lを担持した後、700℃で1時間焼成した。

次いで、この担体を SnCl_2 と塩酸の混合水溶液に10分間浸漬し、十分水洗後、 PdCl_2 希薄溶液（Pd 0.1g/L程度）に5分間浸漬して、再び十分水洗した。

更に、このサンプルを CuSO_4 水溶液と HCHO 混合液中に浸漬して、Cu 0.2モル/Lメッキを施した後、再度 PdCl_2 水溶液中に30分間浸漬してPd約1g/Lを担持して完成触媒を得た。この時銅メッキの一部は溶出し、銅メッキの表面にPdが析出して置換メッキされたことがわかる。

実施例 2

実施例 1 と同じフィルタ担体に、実施例 1 と同じ方法により Ce 0.1 モル/L を担持した後、Cu 0.2 モル/L メッキを施し、更に Pd と Rh の混合溶液に浸漬して Pd 約 0.6 g/L, Rh 約 0.4 g/L を担持した触媒フィルタを得た。

実施例 3

実施例 1 と同じフィルタ担体に実施例 1 と同じ方法で Ce 0.1 モル/L を担持した後、Cu 0.2 モル/L のメッキを施し、更に Rh 水溶液中に浸漬して Rh 約 1.0 g/L の触媒フィルタを得た。

実施例 4

目封じ型ハニカムフィルタ担体に活性アルミナ含有スラリーを充填し、真空ポンプで吸引して余分のスラリーを除去し、250℃で乾燥した後、硝酸セリウム水溶液を合浸して Ce 0.2 モル/L を担持し、500℃で 1 時間焼成後、実施例 1 と同様の方法で Cu 0.2 モル/L のメッキを施した。

比較例 1

実施例 2 において、Ce の担持焼成を行なわな

し、着火温度および燃焼率について測定を行った。

パティキュレートの捕集条件はエンジン回転数 2000 rpm、触媒フィルタへの入ガス温度は 200℃で行なった。

着火温度、燃焼率の測定については $O_2: 10\%$ 、 N_2 バランスのガスを用いて空間速度 8600 Hr^{-1} の条件下でガス温度を徐々に上げる方法で測定を行なった。結果を表 1 に示す。

表 1

	捕集率 (%)	着火温度 (℃)	燃焼率 (%)
実施例 1	84%	398℃	88%
2	83%	387℃	92%
3	85%	392℃	86%
4	84%	386℃	92%
比較例 1	82%	435℃	79%
2	83%	452℃	67%
3	83%	467℃	72%
4	56%	389℃	85%

かつた以外は、実施例 2 と同様の方法で Cu メッキを施した後、Pd 約 0.6 g/L と Rh 約 0.4 g/L を担持して触媒フィルタを得た。

比較例 2

実施例 2 において Cu メッキを行なわなかつた以外は実施例 2 と同様の方法で Ce を含有する Pd-Rh 触媒フィルタを得た。

比較例 3

実施例 1 で Cu メッキ後の Pd 担持を行なわなかつた以外は実施例 1 と同様の方法で Ce-Cu を含有する触媒フィルタを得た。

比較例 4

実施例 1 の目封じ型ハニカムフィルタ担体の代わりに、約 13 メッシュの三次元網状セラミック（セラミック・フォーム）を用いた以外は全く実施例 1 と同様の方法で Ce-Cu-Pd を含有する触媒を得た。

試験例

実施例 1～4 および比較例 1～4 のフィルタについて、ディーゼルパティキュレートの捕集

表 1 の結果から明らかなように、Ce-Cu および Pd 又は Rh を含有する実施例 1 乃至 4 の本発明のフィルタは比較例 1～3 のフィルタに比較して着火温度で約 40～80℃、燃焼率で約 7～25% 向上していることがわかる。

また活性アルミナ被膜を施していない実施例 2 のフィルタは活性アルミナ被膜を有する実施例 4 のフィルタと比較して全く孫色のない事がわかる。更に、比較例 4 のフィルタとの比較で明らかなように目封じ型ハニカムフィルタは三次元網状セラミックフィルタに比較して捕集率の点で優れた特性を有していることがわかる。

（発明の効果）

本発明に於ては、目封じ型ハニカムフィルタを採用したことにより、パティキュレートの捕集率が高く、またフィルタのパティキュレート捕集面に酸化セリウム-銅メッキ-Pd 又は Rh 触媒層を形成したことにより着火温度が低く、燃焼率が高いという効果を奏するものであり、しかも活性アルミナ被膜を有しないフィルタ基材

を用いても、活性アルミナ被覆を有するものを用いた場合に比較して遜色ない性能を示すものである。

特許出願人 トヨタ自動車株式会社

代理人 弁理士 葛 野 晃 晃
(ほか2名)

